

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035702 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 02 . 99**

(51) Int. Cl. **C08J 5/06**
B60C 9/00
C08J 5/12
// C09J121/00

(21) Application number: **09190199**

(22) Date of filing: **15 . 07 . 97**

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**

(72) Inventor: **KANEHIRA NAOKI
TAKAHASHI SHUJI
IMAMIYA OSAMU
NAKAKITA KAZUMASA
FUKUTOMI TAKAYUKI**

(54) **RUBBER/CORD COMPOSITE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber/cord composite improved in adhesion between a rubber and org. fibers and in durability by treating org. fibers with a treating liquid contg. an epoxy compd., an epoxy-modified styrene-butadiene copolymer rubber latex, and a thermally reactive water-soluble urethane resin and then with a liquid contg. resorcin. formalin, and a rubber latex and vulcanizing an unvulcanized rubber integrally with the fibers.

SOLUTION: Org. fibers are treated with a treating liquid

contg. 10-50 pts.wt. epoxy compd., 100 pts.wt. epoxy-modified styrene-butadiene copolymer rubber latex, and 10-100 pts.wt. thermally reactive water-soluble urethane resin, dried at 100-150°C and thermally treated at 200-250°C to give org. fibers with 3-8 wt.% treating liquid deposited thereon. Thus treated fibers are then treated with a treating liquid comprising a resorcin-formalin precondensate and a rubber latex, dried at 100-150°C, and thermally treated at 200-250°C to give org. fibers with 2-6 wt.% treating liquid deposited thereon. An unvulcanized rubber is vulcanized integrally with the org. fibers treated as above.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35702

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 J 5/06

C E Q

C 0 8 J 5/06

C E Q

B 6 0 C 9/00

B 6 0 C 9/00

A

C 0 8 J 5/12

C E Q

C 0 8 J 5/12

C E Q

// C 0 9 J 121/00

C 0 9 J 121/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-190199

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月15日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 兼平 尚樹

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 ▲高▼橋 修二

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 今宮 督

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

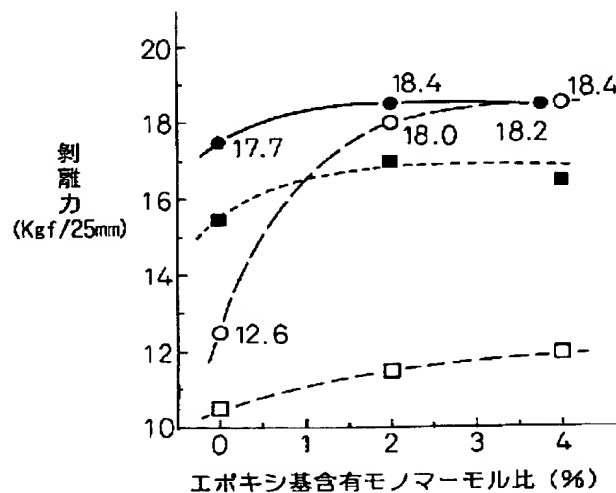
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム/コード複合体

(57) 【要約】

【課題】 有機繊維自体の特性を保持した上で、ゴムと有機繊維との接着性を改良し、更に耐久性を改善する。

【解決手段】 有機繊維を、(a) エポキシ化合物、(b) エポキシ変性スチレン/ブタジエン共重合体ゴム(SBR) ラテックス及び(c) 熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックスからなる第2処理液で処理し、そして未加硫ゴムと一体化加硫してなるゴム/コード複合体。



○ オーバーキュア剥離力 (BNO4)

● 耐水剥離 70℃ × 1 週間 (BNO4)

□ オーバーキュア剥離力 (MDI)

■ 耐水剥離 70℃ × 1 週間 (MDI)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機繊維を、(a) エポキシ化合物、
(b) エポキシ変性スチレン／ブタジエン共重合体ゴム
(SBR) ラテックス及び(c) 熱反応型水溶性ウレタン
樹脂からなる第 1 処理液で処理し、次にレゾルシン、
ホルマリン及びゴムラテックスからなる第 2 処理液で処
理し、そして未加硫ゴムと一体化加硫してなるゴム／コ
ード複合体。

【請求項 2】 エポキシ変性 SBR ラテックスにおける
エポキシ基を含むモノマーの全モノマーに対する比率が
1 モル％以上である請求項 1 記載のゴム／コード複合
体。

【請求項 3】 熱反応型水溶性ウレタン樹脂が一分子中
に 3 個以上の熱解離性のブロックされたイソシアネート
基を有する請求項 1 又は 2 記載のゴム／コード複合体。

【請求項 4】 前記 (a)、(b) 及び (c) 成分の配
合比が固形分重量基準で $(1) 0.1 \leq (a) / [(b) + (c)] \leq 2$ で、かつ $(2) 0 < (c) / (b) \leq 2$ である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の
ゴム／コード複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアラミド繊維、ポリ
エステル繊維などの有機繊維をコードとした接着性に優
れかつ耐久性に優れた、タイヤ、ベルト、ホースなどに
使用するのに適したゴム／コード複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機繊維（例えばポリエステル繊維やア
ラミド繊維）はその各種特性及び軽量性のため、タイヤ
コード材料のようなゴム補強剤として注目されている。
しかしながら、ポリエステル繊維やアラミド繊維などは
ゴムとの接着性に劣るという問題があった。かかる問題
を解決する接着方法として、例えば有機繊維をエポキシ
化合物で処理した後、従来からゴムとの接着剤として汎
用されているレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス
(RFL) で処理する方法や特開昭 5 4 - 8 2 4 9 2 号
公報に提案されているようにエポキシ化合物、ビニルピ
リジンラテックス及び、ブロックドイソシアネートの混
合液で処理した後、RFL で処理する方法などがある
が、いずれも未だ接着力が十分でない。特に、今後、米
国の燃費規制 CAFE に対応した軽量化タイヤ等の開発
で前記したような有機繊維を、例えばタイヤコードとし
て用いる場合には、接着耐久性が益々重要となることが
予想され、接着の一層の改善が必要である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、前
記したような有機繊維をコードとして用いる場合の問題
点を解決して、有機繊維自体の特性を保持した上で、ゴ
ムと有機繊維との接着性を改良し、更に耐久性を改善し
たゴム／コード複合体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、有機繊
維を、(a) エポキシ化合物、(b) エポキシ変性スチ
レン／ブタジエン共重合体ゴム (SBR) ラテックス及
び(c) 熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第 1 処理
液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテ
ックスからなる第 2 処理液 (RFL 処理液) で処理し、
そして未加硫ゴムと一体化加硫してなるゴム／コード複
合体が提供される。

【0005】 本発明によれば、ポリエステル繊維やアラ
ミド繊維などの有機繊維とゴムとの良好な接着が、エポ
キシ化合物、エポキシ変性 SBR ラテックス及び熱反応
型水溶性ウレタン樹脂からなる混合液（第 1 処理液）で
有機繊維を処理し、次に RFL 混合液（第 2 処理液）で
処理し、そして未加硫ゴムと一体化して加硫することに
よって達成することができる。

【0006】 本発明において用いられる有機繊維の代表
例はポリエステル繊維及びアラミド繊維である。ポリエ
ステル繊維の代表例はポリエチレンテレフタレート繊維
で、従来からゴム補強用として使用されている任意のポ
リエステル繊維とすることができ、市販品として、例え
ば、東レ（株）より市販のテトロンなどが知られてい
る。一方アラミド繊維（芳香族ポリアミド繊維）は従来
からゴム補強用として使用されている任意のアラミド繊
維とすることができ、市販品として例えばデュポン社よ
り市販のケブラー、AKZO 社製トワロン、帝人社製テ
クノールなどが知られている。

【0007】 本発明において用いる第 1 処理液は (a)
エポキシ化合物／(b) エポキシ変性 SBR ラテックス
／(c) 熱反応型水溶性ウレタン樹脂から成り、これら
の好ましい組成比は（固形分重量基準）は、以下の通り
である。

(1) $0.1 \leq (a) / [(b) + (c)] \leq 2$ かつ
(2) $0 < (c) / (b) \leq 2$

(a) / [(b) + (c)] の比が 0.1 未満では十分
な接着性が得られず、逆に 2 を超えるとコードの引っ張
り強度が低下する傾向があるので好ましくない。また
(c) / (b) 比が 2 を超えるとコードが硬くなり、疲
労性が低下する傾向があるので好ましくない。

【0008】 本発明の第 1 処理液に成分 (a) として用
いられるエポキシ化合物は、グリシジル基を分子中に 1
個又はそれ以上有する公知のエポキシ化合物、好まし
くはグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロ
ールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシ
ジルエーテルなどのポリオール系エポキシ化合物をあ
げることができる。また第 1 処理液中のエポキシ化合物の配
合量が少な過ぎると初期接着力が低下するおそれがあ
り、逆に多過ぎると耐水接着性低下や繊維の引張強度の
低下のおそれがある。

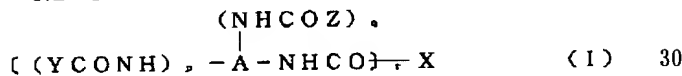
【0009】 本発明の第 1 処理液に成分 (b) として用

いられるエポキシ変性 SBR ラテックスは、エポキシ基を含有するモノマーを含む SBR ラテックスで、全モノマー中に占めるエポキシ基を含むモノマーの比率は 1 モル % 以上が好ましく、更に好ましくは 2 ~ 4 モル % である。このようなエポキシ含有モノマーの例としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどをあげることができ、これらは常法に従って乳化共重合させることによって所望のエポキシ変性 SBR ラテックスを得ることができる。なお、エポキシ変性 SBR ラテックスはスチレン / ブタジエンのモノマー比 (重量比) が 5 / 95 ~ 45 / 55 の範囲の共重合体ゴムラテックスを用いるのが好ましい。スチレン / ブタジエン重量比においてスチレン含量が少な過ぎるとディップ処理時のロールへのガムアップ等の加工性低下のおそれがあり、逆に多過ぎると接着力が低下するおそれがある。SBR ラテックスは従来公知の任意の乳化重合法で製造することができ、好ましい固形分含量は 30 ~ 60 重量 % である。また、第 1 処理液中に配合される SBR ラテックスの量が少な過ぎると初期接着や熱時接着の低下のおそれがあり、逆に多過ぎるとディップ加工性の低下のおそれがある。

【0010】本発明の第 1 処理液において (c) 成分として用いられる熱反応型水溶性ウレタン樹脂としては、例えば式 (I) で示されるように熱解離性のブロックされたイソシアネート基を一分子中に 3 個以上有するものを用いるのが好ましい。

【0011】

【化 1】



【0012】(式中、A は官能価 3 ~ 5 の有機ポリイソシアネート残基を示し、Y は加熱によりイソシアネート基を遊離するブロック剤の残基を示し、Z は分子中に少なくとも 1 個の活性水素原子及び少なくとも 1 個のアニオン形成性基を有する化合物の残基を示し、X は 2 ~ 4 個の活性水素原子を有し、平均分子量が 5000 以下の、水酸基を有する化合物 (例えば多価アルコール、多価アミン、アミノアルコール、ポリエステルポリオールなど) の残基を示し、p + q は 2 ~ 4 の整数 (但し q ≥ 0.25) で、r は 2 ~ 4 の整数である。)

【0013】式 (I) のウレタン樹脂の例としては、例えば式 (I) の置換基 X が 2 ~ 4 個の水酸基を有するポリエーテルポリオール化合物 (例えばビスフェノール A のエチレンオキサイド重付加物) の残基、又は式 (I) の置換基 X が 2 ~ 4 個の水酸基を有するポリエステルポリオール化合物 (例えばカプロラク톤の開環重合で得られるラクトンポリエステルポリオール化合物) の残基であるポリウレタン樹脂をあげることができる。本発明の第 1 処理液中に配合される熱反応型水溶性ウレタン樹

脂の配合量が少な過ぎると接着力が低下するおそれがあり、逆に多過ぎるとコードが硬くなり、耐疲労性低下のおそれがある。

【0014】本発明に係る第 1 処理液は前記各成分を一般的な方法で混合して調製することができ、必要に応じ分散性を良くするための界面活性剤スルホコハク酸ナトリウムなどを配合することができる。第 1 処理液による有機繊維の処理方法は一般的な繊維の処理方法と同じく、液中への浸漬ロール塗布、スプレー噴霧などによることができる。有機繊維への第 1 処理液の付着量は好ましくは 3 ~ 8 重量 % である。処理された有機繊維は例えば 100 ~ 150℃ の温度で乾燥させた後、更に例えば 200 ~ 250℃ の温度で熱処理する。

【0015】第 1 処理液としてエポキシ変性 SBR ラテックス 100 重量部に対しエポキシ化合物が 10 ~ 50 重量部、熱反応型ポリウレタン樹脂が 10 ~ 100 重量部配合することが好ましい。

【0016】本発明に従って第 1 処理液で処理された有機繊維は次に従来からポリアミド繊維やポリエステル繊維などの有機繊維とゴムとの接着剤として汎用されている RFL 処理される。この第 2 処理液は従来汎用されているものとしてことができ、典型的にはレゾルシン・ホルマリン初期縮合物 / ゴムラテックス (例えばスチレンブタジエンラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスなどの 30 ~ 60 % エマルジョン) = 1 : 2 ~ 1 : 20 (重量比) であり、これらの成分に加えて、必要に応じ、ブロックトイソシアネート水分散体などを配合することができる。

【0017】本発明に従った第 2 処理液の処理方法は従来の方法と同じとすることができる。有機繊維への付着量は好ましくは 2 ~ 6 重量 % である。処理された有機繊維は乾燥 (例えば温度 100 ~ 150℃) し、更に例えば 200 ~ 250℃ の温度で熱処理する。

【0018】本発明に従って第 1 処理液及び第 2 処理液で処理されたアラミド繊維は、未加硫ゴム (例えば天然ゴム、SBR ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム) 及び加硫配合剤 (例えば加硫剤、加硫促進剤、カーボンブラック、老化防止剤、充填剤など) に配合して常法に従って一体化加硫してゴム / コード複合体とすることができる。

【0019】本発明に従えば、有機繊維は、特定のエポキシ化合物、エポキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス及び熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第 1 処理液で先ず処理され、次いで RFL 処理されるので、未加硫ゴムとの一体化加硫により、ゴムと有機繊維のコードとの接着性に優れ、有機繊維配合ゴム製品の耐久性が著しく高められる。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定す

るものでないことは言うまでもない。

【0021】実施例1～5及び比較例1～6

未加硫ゴム配合物として以下の配合内容（重量部）の被着ゴム配合物（A（PCRカーカス）、B（ベルト））

成 分	A（重量部）	B（重量部）
天然ゴム	100	100
亜鉛華	5	10
ステアリン酸	1	0
カーボンブラック	60	60
老化防止剤	1	1
アロマチック油	10	0
硫黄	2.5	5
加硫促進剤（スルフェンアミド）	1	0.5
ナフテン酸コバルト	0	1

【0023】先ず、ポリエステル繊維（1500デニール／2）を下記化合物を表Iに示した組成で含む第1処理液に浸漬し、乾燥熱処理を施した（乾燥100℃×1分、熱処理240℃×1分）。

（a）エポキシ樹脂：グリセロールジグリシジルエーテル 20

ル

（b）SBRラテックス：

（i）未変性SBRラテックス：スチレン（St）／ブタジエン（Bd）（重量比）＝30／70。

（ii）エポキシ変性SBRラテックス（E／St／Bd＝2／28／70（重量比）（エポキシ：グリシジルメタクリレート）

を用い、繊維材料としてポリエステル繊維（東レ（株）より市販のテترون（1500デニール／2））を用いた。

【0022】

（c）熱反応型水溶性ウレタン樹脂：第一工業製薬（株）製エラストロンBN04

【0024】次にポリエステル繊維を固形分濃度20％のRFL処理液（組成：レゾルシン／ホルムアルデヒド（モル比）＝1／1.7、レゾルシン・ホルムアルデヒド／VPラテックス（重量比）＝16／100）で乾燥及び熱処理（乾燥100℃×1分、熱処理240℃×1分）した。加硫条件は150℃×30分間であった。結果を表Iに示す。

【0025】

【表1】

表 I

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	比較例 4	実施例 2	比較例 5	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 6
配合（重量部）											
(a) エポキシ樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(b) ラテックス	0	2**	2	5	5	15	20	10	10	5	2
(c) ウレタン	0	0	0	2	2**	2	2	1	10	10	6
配合（重量比）											
(a)/(b)+(c)	—	1.0	1.0	0.29	0.29	0.12	0.09	0.18	0.10	0.13	0.25
(c)/(b)	0	0	0	0.40	0.40	0.13	0.10	0.10	1.00	2.00	3.00
物 性											
耐水剥離*1	5.8	9.5	11.5	17.9	15.3	15.9	15.2	17.2	19.0	17.7	18.0
曲げ硬さ*2	714	890	950	1389	1410	1523	1630	1452	1530	1550	1766

*1：JIS-K-6301に準拠して測定（kgf/mm）

*2：JIS-L-1096の曲げ反発性試験（A法）に準拠し、試料片にディップコード2本を引き揃えたものを使用し、測定（mg）

*3：未変性SBRラテックス（他はすべてエポキシ変性SBRラテックス）

*4：MDI ジフェルメタン-4, 4'-ジイソシアネート）

【0026】表Iの結果から明らかなように、ラテックスを無添加の場合には、接着力が低く、ラテックス量が多いと、接着性は低下傾向にあり、又操作性に問題を生

じる。一方、ウレタン樹脂が無添加でも接着は低く、逆に多すぎると糸が硬くなり接着力も低下する。その他、ブロックドイソシアネートの水分散液を使用すると、分

散剤（界面活性剤）の影響により特に耐水接着性が低下することを確認している。

【 0 0 2 7 】 実施例 6

前記エポキシ樹脂、SBRラテックス（未変性及びエポキシ変性）並びにウレタン樹脂＝2／5／5（固形分重量比）から成る第1処理液において、SBRラテックス中のエポキシ基含有モノマーのモル比（％）を0％、2％及び4％と変動させて得られた複合体のオーバーキュア剥離力及び耐水剥離を測定した。なお、被着ゴム配合は前記Aであり、有機繊維はポリエステル（1500デニール／2）を用いた。また第2処理液は前記各例と同じく20％RFL液を使用し、処理条件も前記各例と同様にした。結果は図1に示す通り、エポキシ変性効果が明らかである。

【 0 0 2 8 】 オーバーキュア剥離力（kgf／25mm）：

JIS-K-6301に準拠して測定

耐水剥離（kgf／25mm）：JIS-K-6301に準拠して測定

【 0 0 2 9 】 実施例 7

実施例6と同様にして被着ゴムとして前記Bの配合を用い、有機繊維としてアラミド（1500デニール／2）を用いて耐水剥離に及ぼすエポキシ変性SBRラテックスのエポキシ変性量の効果について試験した。結果は図に示す通りであり、エポキシ変性効果が明らかである。

【 0 0 3 0 】 実施例 8

実施例6と同様にして被着ゴムとして前記Aの配合を用

い、有機繊維としてポリエステル（1500デニール／2）を用いて耐水剥離に及ぼすウレタン添加量の効果を試験した。結果は図3に示す通りであり、ウレタン添加効果が明瞭である。なお、エポキシ樹脂添加量は2重量部、SBR添加量は5重量部で固定した。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】以上の通り、本発明に従って、有機繊維（アラミド；ポリエステル）をエポキシ化合物、エポキシ変性スチレン・ブタジエンゴムラテックス及び熱反応型水溶性ウレタン樹脂からなる第1処理液で処理し、次にレゾルシン、ホルマリン及びゴムラテックスからなる第2処理液で処理した後、未加硫ゴムと一体化加硫することによって従来に比較して優れたゴムと繊維との接着が得られ、更に有機繊維使用製品の耐久性著しく向上する。

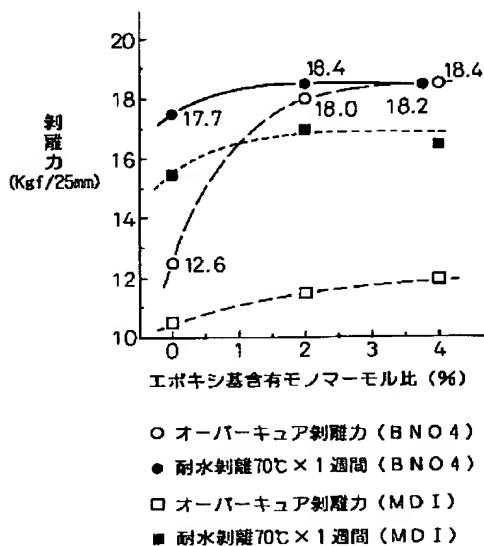
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6で得られたゴム／コード複合体の耐水剥離性に及ぼすエポキシ変性SBRラテックスのエポキシ含有量の影響を示すグラフ図である。

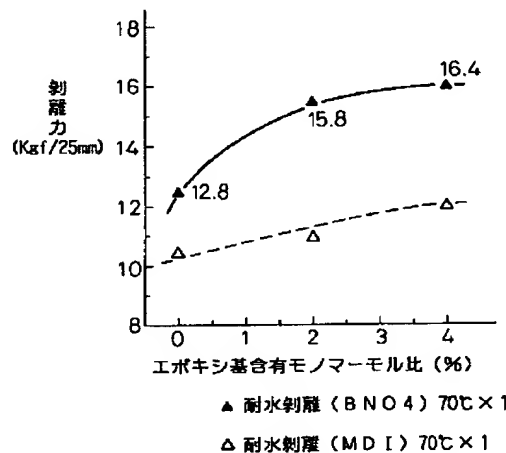
【図2】実施例7で得られたゴム／コード複合体の耐水剥離性に及ぼすエポキシ含有量の影響を示すグラフ図である。

【図3】実施例8で得られたゴム／コード複合体の耐剥離性に及ぼすウレタン樹脂の添加量の影響を示すグラフ図である。

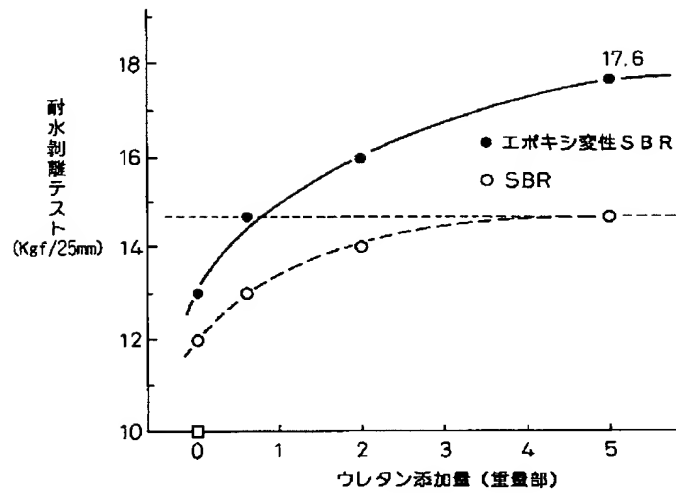
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 中北 一誠
神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

(72)発明者 福富 崇之
神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内